

MicroPatent® PatSearch Fulltext: Record 1 of 1

Reference: APH-0083-AN

Search scope: US Granted US Applications EP-A EP-B WO JP (bibliographic data only)
DE-C,B DE-A DE-T DE-U GB-A FR-A

Years: 1971-2006

Patent/Publication No.: ((JP2000248010))

Order/Download

Family Lookup

Legal Status

[Go to first matching text](#)

JP2000248010 A
PRODUCTION OF THERMOPLASTIC
RESIN AND MALEIMIDE-BASED
POLYMER
NIPPON CATALYTIC CHEM IND

Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method for remarkably reducing the content of a non-reacted monomer in a thermoplastic resin produced from the specific monomer such as a maleimide-based monomer as a raw material, and to provide the maleimide-based polymer having the remarkably reduced content of the non- reacted monomer.

[no drawing]

SOLUTION: This method for producing a thermoplastic resin comprises polymerizing a monomer component containing an α,β -unsaturated dicarboxylic acid anhydride or its derivative. Therein, the characteristic comprises adding at least one compound selected from dienic compounds and/or their precursors, such as a cyclic diene compound.

COPYRIGHT: (C)2000,JPO&Japio

Inventor(s):

UEDA KENICHI
YAMAGUCHI MINORU
FUJIOKA KAZUCHIKA

Application No. JP199950485A **Filed** 19990226 **Published** 20000912

Original IPC(1-7): C08F000244
C08F022206 C08F022240

Current IPC-R:

Advanced	invention		additional
	C08F000244	20051206	
	C08F022206	20051206	
	C08F022240	20051206	
Core	invention		additional
	C08F000244	20051206	
	C08F022200	20051206	

Priority:

JP199950485A 19990226

Patents Citing This One:

→ WO2004108781 A1 20041216 LG CHEM. LTD.
METHOD OF PREPARATION FOR IMIDE-SUBSTITUTED POLYMER

[Go to Claims](#)



Home



Search



List



First



Prev

Go to



Next



Last

For further information, please contact:

[Technical Support](#) | [Billing](#) | [Sales](#) | [General Information](#)

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-248010

(P2000-248010A)

(43) 公開日 平成12年9月12日 (2000.9.12)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード* (参考)
C 0 8 F 2/44		C 0 8 F 2/44	B 4 J 0 1 1
222/06		222/06	4 J 1 0 0
222/40		222/40	

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願平11-50485

(22) 出願日 平成11年2月26日 (1999.2.26)

(71) 出願人 000004628

株式会社日本触媒

大阪府大阪市中央区高麗橋4丁目1番1号

(72) 発明者 上田 賢一

大阪府吹田市西御旅町5番8号 株式会社

日本触媒内

(72) 発明者 山口 稔

大阪府吹田市西御旅町5番8号 株式会社

日本触媒内

(74) 代理人 100073461

弁理士 松本 武彦

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 熱可塑性樹脂の製造方法およびマレイミド系重合体

(57) 【要約】

【課題】 マレイミド系単量体等の特定の単量体を原料とする熱可塑性樹脂における未反応単量体の含有量を著しく低減する方法、および未反応単量体の含有量の著しく少ないマレイミド系重合体を提供する。

【解決手段】 α 、 β -不飽和ジカルボン酸無水物またはその誘導体である化合物 (A) を含む単量体成分を重合して熱可塑性樹脂を製造する方法において、ジエン化合物および/またはその前駆体から選ばれる少なくとも一種の化合物 (B) を添加することを特徴とする。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 α 、 β -不飽和ジカルボン酸無水物またはその誘導体である化合物（A）を含む単量体成分を重合して熱可塑性樹脂を製造する方法において、ジエン化合物および／またはその前駆体から選ばれる少なくとも一種の化合物（B）を添加することを特徴とする、熱可塑性樹脂の製造方法。

【請求項2】化合物（B）が、環状ジエン化合物である、請求項1に記載の熱可塑性樹脂の製造方法。

【請求項3】化合物（A）が、マレイミド系単量体または無水マレイン酸のいずれかである、請求項1または2のいずれかに記載の熱可塑性樹脂の製造方法。

【請求項4】熱可塑性樹脂に含まれる未反応の化合物（A）の含有量が20ppm以下である、請求項1から3までのいずれかに記載の熱可塑性樹脂の製造方法。

【請求項5】マレイミド系単量体単位が全単量体単位の30～60重量%であるマレイミド系重合体であって、マレイミド系単量体の含有量が30ppm以下であることを特徴とするマレイミド系重合体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、未反応単量体の含有量の少ない熱可塑性樹脂の製造方法および未反応単量体の含有量の少ないマレイミド系重合体に関する。

【0002】

【従来の技術】塩化ビニル樹脂、ポリスチレン、スチレン-アクリロニトリル樹脂、ポリメタクリル酸メチル等の熱可塑性樹脂を製造する方法としては、それらの原料となるビニル単量体を、溶媒の存在しない状態で重合させる塊状重合法、溶媒を用いて重合させる溶液重合法、水中に単量体を分散又は乳化させて重合する懸濁重合法や乳化重合法等が工業的に採用されている。

【0003】これらの方法で得られた熱可塑性樹脂は、未反応のビニル単量体や溶媒等の揮発性成分を含む混合物であるため、成形材料として有用な熱可塑性樹脂を得るためには揮発性成分を除去することが必要である。特にこれら熱可塑性樹脂の原料であるビニル単量体は反応性に富み、また低分子量であり、刺激性、臭気、毒性を有するため、一般にその残留量の低減が必要とされている。重合後の脱溶媒工程でビニル単量体はある程度は除去されるものの、マレイミド系単量体等の沸点が高いビニル単量体は残留しやすいため、さらなる低減が求められている。また、同様な重合方法で得られた熱可塑性樹脂を、揮発性成分を分離除去することなくそのまま塗料や接着剤などに使用することもできるが、この場合には特にビニル単量体の残留量の低減が要請される。

【0004】これまでたとえば、重合反応において単量体の添加等が終了した後に重合開始剤を継続添加することにより未反応単量体の含有量を低減する方法（特開平2-51514号公報）、共重合体の場合一方の単量体

を過剰に存在させて目的とする単量体の残留量を低減する方法（特開昭63-175086号公報）、完全混合型反応器と層流反応器を組み合わせることによりマレイミド系単量体の残留量を低減する方法（特開平3-205411号公報）、メタノール洗浄により未反応単量体を除去する方法（特開昭61-252211号公報）、熟成中に禁止剤をいれて未反応単量体を低減する方法（特開平5-86105号公報）、メタノールやエーテル等の貧溶媒に重合体を析出させることにより未反応単量体を分離除去する方法（特公昭43-9753号公報）等が提案されている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、上記特開平2-51514号公報の方法では、低分子量の重合体が生成して物性が低下したり、未反応単量体の低減効果が不十分である。また、上記特開平5-86105号公報の方法は、低分子量重合体の生成が抑制できる点では改良されているが、禁止剤による熱着色の問題があった。また、上記特開昭63-175086号公報、特開平3-205411号公報の方法のように重合率を特定の単量体の残存量を低減する方法では組成分布を生じたり、効果が不十分であるという欠点を有している。さらに、特開昭61-252211号公報、特公昭43-9753号公報の方法のように、重合体から未反応単量体を貧溶媒に抽出する方法では、多量の溶媒を必要とし、工業的な規模での採用は困難である。また、近年環境問題がますます重要視されるようになり、また分析手段も進歩して従来は「検出限界以下」であった少量の残存量についても定量が可能となったことから、従来の残存量では問題となる場合が生じてきた。

【0006】特にマレイミド系単量体を用いたマレイミド系重合体は耐熱性熱可塑性樹脂として非常に有用であるが、重合体中に残留するマレイミド系単量体は着色の原因となり、また食品容器として用いられる場合には溶出して安全性に問題が生じるため、さらなる低減が求められている。したがって、本発明はマレイミド系単量体等の特定の単量体を原料とする熱可塑性樹脂における未反応単量体の含有量を著しく低減する方法、および未反応単量体の含有量の著しく少ないマレイミド系重合体を提供することを課題とする。同様に、 α 、 β -不飽和ジカルボン酸無水物やその誘導体を原料とする熱可塑性樹脂における、未反応単量体の含有量を低減させることも課題とする。

【0007】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決するため、本発明は、以下の構成を提供する。

① α 、 β -不飽和ジカルボン酸無水物またはその誘導体である化合物（A）を含む単量体成分を重合して熱可塑性樹脂を製造する方法において、ジエン化合物および／またはその前駆体から選ばれる少なくとも一種の化合

物 (B) を添加することを特徴とする、熱可塑性樹脂の製造方法。

【0008】② マレイミド系単量体単位が全単量体単位の30～60重量%であるマレイミド系重合体であって、マレイミド系単量体の含有量が30ppm以下であることを特徴とするマレイミド系重合体。

【0009】

【発明の実施の形態】 上記先行技術のような未反応単量体の低減化の方法では、マレイミド系単量体等の単量体 (化合物 (A)) を含有する重合体では全く効果がなかったり、組成や分子量の異なる重合体が重合反応の後半で生成するために組成や分子量の分布が広がりやすく透明性や性能が低下しやすい。そこで本発明では、化合物 (A) と非常に反応性の高い化合物 (B) を用いて、未反応の化合物 (A) を重合体に悪影響を及ぼさない物質に変換するものであり、即ち、未反応の化合物 (A) を低減させることを目的とし、そのための手段としてディールスアルダー反応を利用するものである。

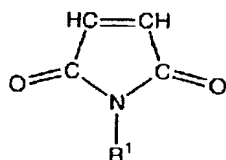
【0010】 本発明の方法を利用することで、 α 、 β -不飽和ジカルボン酸無水物やその誘導体を原料とする熱可塑性樹脂における、未反応単量体の含有量を低減させることができる。特に、マレイミド系単量体を原料にしたマレイミド系重合体の場合に適応させると、未反応単量体であるマレイミド単量体を低減させることができるので好ましい。

【0011】 以下に本発明を詳しく説明する。本発明における熱可塑性樹脂は、化合物 (A) を含む単量体成分を重合して得られるものであり、化合物 (A) とこれと共重合可能な他の単量体との重合体が好ましく用いられる。化合物 (A) は、 α 、 β -不飽和ジカルボン酸無水物またはその誘導体であり、マレイミド系単量体；マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、シトロン酸、メサコン酸、エチルマレイン酸、メチルイタコン酸、クロロマレイン酸、ブロモマレイン酸、ジクロロマレイン酸、ジブロモマレイン酸、フェニルマレイン酸等のジカルボン酸およびそれらの無水物等が挙げられる。

【0012】 これらの中で、マレイミド系単量体および無水マレイン酸が好ましく用いられる。マレイミド系単量体としては、下式

【0013】

【化1】



【0014】 (式中、 R^1 は水素、または、炭素数1～15の、アルキル基、シクロアルキル基、置換アルキル基、アリール基もしくは置換アリール基である。) で示

される化合物を好ましく用いることができる。例えば、マレイミド、N-メチルマレイミド、N-エチルマレイミド、N-プロピルマレイミド、N-イソプロピルマレイミド、N-ブチルマレイミド、N-イソブチルマレイミド、N-ターシャリブチルマレイミド、N-シクロヘキシルマレイミド、N-フェニルマレイミド、N-クロルフェニルマレイミド、N-メチルフェニルマレイミド、N-プロモフェニルマレイミド、N-ナフチルマレイミド、N-ラウリルマレイミド、2-ヒドロキシエチルマレイミド、N-ヒドロキシフェニルマレイミド、N-メトキシフェニルマレイミド、N-カルボキシフェニルマレイミド、N-ニトロフェニルマレイミド等を挙げることができる。これらのうちの1種または2種以上を使用することができる。これらの中でN-フェニルマレイミドおよびN-シクロヘキシルマレイミドを用いることで、透明性と耐熱性に優れたマレイミド系重合体を得ることができる。

【0015】 化合物 (A) と共重合可能な他の単量体としては、特に限定されるものではないが、不飽和カルボン酸アルキルエステル系単量体、芳香族ビニル系単量体、シアン化ビニル系単量体等を挙げることができる。これら他の単量体は単独で用いてもよいし、2種以上併用してもよい。不飽和カルボン酸アルキルエステル系単量体としては、例えば、メチル (メタ) アクリレート、エチル (メタ) アクリレート、プロピル (メタ) アクリレート、n-ブチル (メタ) アクリレート、iso-ブチル (メタ) アクリレート、t-ブチル (メタ) アクリレート、2-エチルヘキシル (メタ) アクリレート、n-オクチル (メタ) アクリレート、iso-ノニル (メタ) アクリレート、ドデシル (メタ) アクリレート、ステアリル (メタ) アクリレート等のアルキル (メタ) アクリレート類が挙げられる。これらの中でも脂肪族アルキル (メタ) アクリレートが好ましく、メチル (メタ) アクリレートが特に好ましい。

【0016】 芳香族ビニル系単量体としては、例えば、スチレン、 α -メチルスチレン等が挙げられる。これらの中でもスチレンが特に好ましい。シアン化ビニル系単量体としては、例えば、アクリロニトリル、メタクリロニトリル等が挙げられる。これらの中でもアクリロニトリルが特に好ましい。全単量体成分中における化合物 (A) の使用量は特に限定されるものではないが、5～65重量%であることが好ましく、10～60重量%であることがより好ましく、30～60重量%であることがさらに好ましい。化合物 (A) は化学構造上、耐熱性、相溶性に優れており、化合物 (A) を含む重合体は耐熱性の成形材料や耐熱性の改質剤として有用である。したがって、化合物 (A) の使用量が少なすぎる場合は熱可塑性樹脂の耐熱性が低下しやすく、多すぎる場合は熱可塑性樹脂の耐熱性、透明性等の物性が低下しやすい。

【0017】本発明において好ましい熱可塑性樹脂は、マレイミド系重合体である。熱可塑性樹脂を得るために化合物(A)を含む単量体成分を重合する方法としては、通常の重合方法を適宜採用すればよい。例えば、溶液重合、塊状重合、懸濁重合、乳化重合などが挙げられる。溶液重合や塊状重合では溶媒に溶解した状態で重合生成物が得られ、懸濁重合や乳化重合では水などの分散媒体に分散した状態で重合生成物が得られる。重合生成物が溶媒に溶解した状態である方が化合物(A)と化合物(B)とが均一に混合されやすいので、溶液重合や塊状重合によることが好ましい。好ましく用いられる溶媒としては、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、メチルエチルケトン、ジメチルホルムアミド、メチルイソブチルケトン、酢酸エチル等が挙げられる。

【0018】上記重合により得られた重合生成物に含まれる未反応の化合物(A)の含有量を低減させるために本発明では、重合前、重合中、重合後の少なくともいずれかの段階で化合物(B)を添加する。化合物(B)は、化合物(A)と高い反応性を有し、系内に残っている未反応の化合物(A)と反応して該熱可塑性樹脂に悪影響を与えない物質に変換することができれば特に限定しないが、好ましくは、ジエン化合物および/またはその前駆体から選ばれる化合物である。したがって、化合物(B)がジエン化合物である場合にはそのまま、化合物(B)がジエン化合物の前駆体である場合にはジエン化合物へと変換させることにより、化合物(A)とジエン化合物とをディールスアルダー反応させる。この反応により得られる物質は、熱可塑性樹脂中に残存しても重合体に悪影響を及ぼさない物質であったり(具体的には、着色が起らない等)、揮発性成分と共に容易に除去されて残存しにくいいため、透明性や耐熱性に優れた熱可塑性樹脂を得ることができる。

【0019】化合物(B)は、ジエン化合物および/またはその前駆体から選ばれる化合物であり、具体的には、例えば、ブタジエン、2,3-ジメチルブタジエン、シクロヘキサジエン、フラン、フルフリルアルコール、フルベン、シクロペンタジエン、1,2,3,4-テトラクロロ-5,5-ジメトキシシクロペンタジエンおよびその前駆体が挙げられる。ここで、ジエン化合物の前駆体とは、加熱によりジエン化合物を生成しうる化合物である。特に環状ジエン化合物は、化合物(A)に対して反応性が高いので、重合液に添加することにより速やかに残存する化合物(A)を低減することができ、好ましい。化合物(B)として特に好ましいのは、シクロペンタジエン、シクロヘキサジエン、フラン、フルフリルアルコールおよびその前駆体であり、特にシクロペンタジエンの前駆体であるジシクロペンタジエンが好ましい。

【0020】ジエン化合物(B)と α 、 β -不飽和ジカルボン酸無水物またはその誘導体である化合物(A)の

ディールスアルダー反応は、速やかに進行するために、その処理温度は特に限定されないが、具体的には、常温(25℃程度)から重合温度程度 $\pm 30^\circ\text{C}$ が好ましく、特に、 $30\sim 140^\circ\text{C}$ が好ましい。ジエン化合物(B)の沸点が、重合温度よりも極めて低い場合には、処理温度を下げて添加し、ジエン化合物の気相部への揮散を少なくすることが効果的で好ましい。

【0021】化合物(B)は重合前、重合中、重合後の少なくともいずれかの段階で添加される。ただし、重合反応中は大量の化合物(A)が反応系に残留しているので、化合物(B)としてジエン化合物を用いる場合や、化合物(B)としてジエン化合物の前駆体を用いる場合であっても重合反応条件下で前駆体からジエン化合物への化学反応が起こりやすい場合には、化合物(A)とジエン化合物との反応が重合反応中に起こることとなり、本来の重合反応を阻害するとともに化合物(B)による化合物(A)の低減効果が得られないので、重合後の重合生成物に添加することが好ましい。逆に言えば、化合物(B)として前駆体を用い、かつ重合反応条件下では前駆体からジエン化合物への化学反応が起こりにくい場合には、重合前や重合後に該化合物(B)を添加することができる。

【0022】したがって、重合後に化合物(B)を添加する場合の重合生成物中の化合物(A)の残留量は、性能に影響しない範囲で単量体や重合開始剤の添加方法の工夫、重合温度、溶媒の種類、量、重合方法等により予め低減しておくことが好ましく、1.0~0.01重量%としておくことが好ましい。重合後に化合物(B)を添加する場合、添加後に重合生成物を攪拌などすることにより化合物(A)と化合物(B)とが混合される。必要に応じて加熱したり、一定時間の反応時間をとってもよい。特に化合物(B)がシクロペンタジエンの前駆体であるジシクロペンタジエンの場合、ジシクロペンタジエンはシクロペンタジエンの2量体であり、 $140\sim 160^\circ\text{C}$ で熱分解により解重合してシクロペンタジエンとなるため、添加後、上記熱分解温度以上に加熱することが好ましく、より好ましくは 170°C 以上、特に好ましくは 190°C 以上である。また、ジシクロペンタジエンを用いる場合、重合反応を上記熱分解温度以下で行うならば重合前や重合中にジシクロペンタジエンを添加しても重合反応に影響することはない、重合の後に熱分解温度以上に加熱して解重合させることでシクロペンタジエンを生成させて化合物(A)と反応せしめることができるので、化合物(B)を別途混合する工程が不要となる。

【0023】また、あらかじめジシクロペンタジエンを単蒸留して得られるシクロペンタジエンを常温~重合温度の範囲で添加し、化合物(A)と反応させる方法が好ましい。化合物(B)の添加量としては、重合生成物中に残留する化合物(A)の含有量にもよるが、重合生成

物に対し、10～0.01重量%が好ましく、5～0.05重量%がより好ましい。0.01重量%よりも少ない場合には化合物(A)の低減効果が不十分となりやすく、10重量%よりも多く加えても化合物(A)の低減効果はそれほど向上せず、逆に未反応の化合物(B)が多く残留することになり好ましくない。

【0024】本発明の方法により化合物(A)の含有量を従来と比べて著しく低減することができる。上記したようにマレイミド系単量体を用いたマレイミド系重合体では特に未反応マレイミド系単量体の含有量の低減が求められているが、本発明によると、マレイミド系単量体単位が全単量体単位の30～60重量%であるマレイミド系重合体においてマレイミド系単量体の含有量を30ppm以下に低減することができ、より好ましくは20ppm以下、さらに好ましくは15ppm以下、最も好ましくは10ppm以下に低減することができる。

【0025】マレイミド系単量体と共重合する他の単量体ごとに見てみると、マレイミド系単量体単位が全単量体単位の10～40重量%、メタクリル酸メチル単位が全単量体単位の90～50重量%、その他単量体単位が全単量体単位の0～40重量%であるメタクリル酸メチル-マレイミド系共重合体では、従来はマレイミド系単量体の反応性が低くマレイミド系単量体が残留しやすかったが、本発明によると100ppm以下にできる。また、マレイミド系単量体単位が全単量体単位の30～60重量%、スチレン単位が全単量体単位の70～40重量%、その他共重合可能な単量体単位が全単量体単位の0～30重量%であるスチレン-マレイミド系共重合体では、メタクリル酸メチル-マレイミド共重合体よりはマレイミド系単量体は残留しにくいものであるが、本発明によると従来よりもさらに低減でき20ppm以下にすることができる。

【0026】本発明の方法により得られる熱可塑性樹脂は、用途に応じて、重合生成物から揮発性成分を除去することなく使用される場合と、揮発性成分を除去してから使用される場合とがある。例えば、塗料、接着剤等として使用される場合は、その使用工程で揮発性成分が除去され、必要に応じて架橋剤等が添加されて、目的とされる熱可塑性樹脂として性能を発揮する。一方、成形材料、フィルム等に使用される場合は予め揮発性成分を除去した後、加熱され、それぞれの形態で使用される。

【0027】ジエン化合物(B)等を作用させ、あらかじめ重合液中に残る単量体成分をある程度低減させた本発明の重合液は、さらに未反応の単量体や有機溶剤等の揮発成分を除去する場合、一般には、真空フラッシュ法、薄膜蒸発法、単軸または2軸のベント付き押出機等の加熱脱揮法、加熱脱揮装置を用いて蒸発除去することが好ましい。この時、重合液中に残された化合物(A)(残存した単量体)は、この蒸発除去工程において更に低減することができるので好ましい。特に、上記のベン

ト付き押出機を用いて揮発成分を除去した場合、効果的に残存した化合物(A)を低減することができるのでより好ましい。

【0028】中でも本発明のマレイミド系重合体は、成形材料として、あるいは各種熱可塑性樹脂に配合して耐熱性等の諸性質を改良するための材料などとして有効に利用できる。本発明のマレイミド系重合体は残留するマレイミド系単量体の含有量が少ないので、安全性の求められる食品容器などにも有効に用いることができる。

【0029】本発明の、マレイミド系重合体や該マレイミド系重合体を含む熱可塑性樹脂組成物は、好ましくは、化合物(A)と化合物(B)のディールスアルダー付加体の含有量が、500ppm以下である。好ましくは、200ppm以下、さらに好ましくは100ppm以下である。本発明の、ディールスアルダー付加体の含有量が特定量の重合体や該組成物は、残存する化合物(A)であるマレイミド系単量体等の量が少ないので、安全性が良好で、残存単量体等が原因で起こる各種問題点(着色、材料の経時変色等)の問題がないので好ましい。

【0030】また、本発明の重合体や組成物に含まれるディールスアルダー付加体は、本発明の重合体や熱可塑性樹脂組成物の物性に悪い影響を与えないので好ましい。

【0031】

【実施例】以下に実施例によりさらに詳細に本発明を説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。実施例中で「部」、「%」とは特にことわりがない限り、それぞれ「重量部」、「重量%」を表すものとする。

【残存マレイミド系単量体の含有量の測定法】残存マレイミドの測定は、試料のクロロホルム溶液をガスクロマトグラフィ(島津製作所社製、GC-14A型)により定量した。特に、20ppm以下のレベルの測定は、N-フェニルマレイミドの $m/z=173$ のイオンを選び、GC-MS(JEOL、日本電子社製)によるマスキングクロマトグラム法によって測定した。

【耐熱性の測定法】試料のガラス転移温度をJIS-K-7121に従い、示差走査熱量測定器(理学電気(株)社製、DCS-8230)を用い、窒素ガス雰囲気下、 α -アルミナをリファレンスに、常温より250℃までの昇温速度10℃/分で昇温して測定したDSC(Differential Scanning Calorimetry)曲線から、中点法で算出した。

【荷重たわみ温度】荷重たわみ温度は、試験片812.5mm×6mm)の中央部に18.5kgf/cm²の応力の相当する荷重を加え、2℃/minの速度で昇温させ、試験片に0.26mmのたわみを生ずる時の温度をもって荷重たわみ温度とした。

【光学特性の測定】試験片を、色差計(日本電色工業株式会社製、商品名:SZ-S80 COLOR MEA

SURING SYSTEM)を用いて、ASTMD1003に準じて、全光線透過率および濁度を測定した。

〔ポリマー組成の測定法〕重合液を希釈した後、メタノール中に投入し、重合体を分離して濾過した後に乾燥した。試料のクロホルム3%溶液の赤外分光分析（赤外吸収法）および元素分析による窒素の含有量より計算した。

〔ディールスアルダー反応付加体の分析〕本発明の化合物（A）であるマレイミド単量体と使用したジエン化合物（B）に相当するディールスアルダー反応付加体の構造は、GC-MS（J E O L、日本電子社製）によるマスキロマトグラム法によって検出して決定した。また、その量はガスクロマトグラフィ（島津製作所社製、GC-14A型）や、微量であればGC-MSを用いて測定した。

〔実施例1〕まず、内容量20Lの攪拌機付きステンレス製重合槽に滴下槽を取り付け、44.5部のメタクリル酸メチル、5.0部のN-フェニルマレイミド、0.5部のアクリル酸メチル、50部のトルエン、および0.02部のn-ドデシルメルカプタンを用い、窒素で置換した後、重合開始剤として0.1部のt-ブチルパーオキシイソプロピルカーボネートを加えて、沸点条件下100~110℃で、3.5時間重合を行った。その後、110℃で5.5時間保持したのち冷却して重合反応を終了した。この時の重合液の残存N-フェニルマレイミドの含有量は510ppmであった。また、得られたマレイミド系共重合体は、N-フェニルマレイミド単位10.5%、メチルメタクリレート単位88.5%、アクリル酸メチル単位1.0%を含有しており、ガラス転移温度は130℃であった。

〔0032〕重合後、この重合液に1.5部のジシクロペンタジエンを添加した後、200℃に昇温し、20分間保持した。この時の圧力は3kg/cm²であった。冷却後の重合液は無色透明であり、この重合液に含まれるN-フェニルマレイミドは40ppmであった。また、ディールスアルダー反応付加体の量は450ppmであった。さらに、共重合体の組成、Tgには変動はなかった。

〔比較例1〕実施例1において、重合後にジシクロペンタジエンの添加を行わなかった以外は全く同様の操作を行い、重合液を得た。冷却後の重合液は淡黄色透明で、この重合液に含まれるN-フェニルマレイミドは420ppmであり、共重合体組成、Tgに変動はなかった。

〔比較例2〕実施例1において、重合後にジシクロペンタジエンを添加するかわりに、重合開始剤であるt-ブチルパーオキシイソプロピルカーボネート0.2部を添加し、同様の操作を行った。冷却後の重合液は淡黄色透明であり、この重合液には、N-フェニルマレイミドは280ppm含まれており、また、共重合体の組成は、

N-フェニルマレイミド単位10.1%、メチルメタクリレート単位89.9%であり、Tgは131℃であった。

〔実施例2〕実施例1と同様の装置を用い、20.0部のスチレン、6.0部のアクリロニトリル、58.0部のトルエン、16.0部のN-フェニルマレイミドを原料として、開始剤として0.25部のt-ブチルパーオキシイソプロピルカーボネートを加えて、沸点条件下100~115℃の温度で3.5時間重合した。その後、110℃で5.5時間保持したのち冷却して重合反応を終了した。この時の残存N-フェニルマレイミドの含有量は180ppmであった。また、得られたマレイミド系共重合体は、スチレン単位49%、アクリロニトリル単位13%、N-フェニルマレイミド単位38%を含有しており、ガラス転移温度は169℃であった。

〔0033〕重合後、この重合液に、あらかじめジシクロペンタジエンを170℃において単蒸留することによって得られたシクロペンタジエンを0.3部添加した後、2時間、重合温度と同じ110℃で熟成攪拌を継続した。この後の重合液には、N-フェニルマレイミドは28ppm含まれていた。また、ディールスアルダー反応付加体の量は130ppmであった。

〔実施例3〕実施例2において、シクロペンタジエンを1.5部に変更する以外は同様の操作を行った。残存N-フェニルマレイミドの含有量は18ppmであった。また、ディールスアルダー反応付加体の量は110ppmであった。

〔実施例4〕実施例3におけるシクロペンタジエン1.5部添加後の重合反応液を、シリンダー温度250℃にコントロールしたベント付きの30mmφの2軸押出機に供給し、ベントロより真空脱揮して押し出されたストランドをペレット化してマレイミド系共重合体を得た。この時2軸押出機内の重合反応液温度は200~250℃であった。得られたマレイミド系共重合体に含まれる残存N-フェニルマレイミドの含有量は8ppmであった。また、ディールスアルダー反応付加体の量は90ppmであった。

〔0034〕このマレイミド系共重合体を用いて射出成形により、厚み3mmの試験片を作成した。得られた試験片は、HDT151℃、全光線89%、量価1.6%であった。

〔比較例3〕実施例2において、重合後にシクロペンタジエンの添加を行わなかった以外は全く同様にして重合液を得た。得られた重合液に含まれる残存N-フェニルマレイミドの含有量は175ppmであった。

〔比較例4〕実施例4において、重合後にシクロペンタジエンの添加を行わなかった以外は全く同様にしてマレイミド系共重合体を得た。得られたマレイミド系共重合体に含まれる残存N-フェニルマレイミドの含有量は110ppmであった。

【実施例5】実施例2と同様の操作により、3.5時間重合反応を行い、110℃で5.5時間保持するまでは同じ操作を行ったのち、10部のスチレンと0.1部の重合開始剤を添加し、さらに、2.0時間同温度で反応を継続したのち重合反応を終了した。この時の残存N-フェニルマレイミドの含有量は60ppmであった。また、得られたマレイミド系共重合体は、スチレン単位52%、アクリロニトリル単位12%、N-フェニルマレイミド単位36%を含有しており、ガラス転移温度は167℃であった。

【0035】重合後、この重合液に、あらかじめジシクロペンタジエンを170℃において単蒸留することによって得られたシクロペンタジエンを1.0部添加した後、2時間、重合温度と同じ、110℃で熟成攪拌を継続した。この後の重合液には、N-フェニルマレイミドは12ppm含まれていた。また、ディールスアルダー反応付加体の量は40ppmであった。

【実施例6】実施例5におけるシクロペンタジエン1.0部添加後の重合反応液を、シリンダー温度250℃にコントロールしたベント付きの30mmφの2軸押出機に供給し、ベントロより真空脱揮して押し出されたストランドをペレット化してマレイミド系共重合体を得た。得られたマレイミド系共重合体に含まれる残存N-フェニルマレイミドの含有量は7ppmであった。この時2軸押出機内の重合反応液温度は200~250℃であった。また、ディールスアルダー反応付加体の量は40ppmであった。

【0036】このマレイミド系共重合体を用いて射出成形により、厚み3mmの試験片を作成した。得られた試験片は、HDT145℃、全光線84%、量価5.3%であった。

【0037】

【表1】

	実施例 1	比較例 1	比較例 2	実施例 2	実施例 3	実施例 4	比較例 3	比較例 4	実施例 5	実施例 6
重合液組成(部)	44.5 — 5.0 0.5 — 50.0 0.02 0.1	44.5 — 5.0 0.5 — 50.0 0.02 0.1	44.5 — 5.0 0.5 — 50.0 0.02 0.1	— 20.0 16.0 — 6.0 58.0 — 0.25	— 20.0 16.0 — 6.0 58.0 — 0.25	— 20.0 16.0 — 6.0 58.0 — 0.25	— 20.0 16.0 — 6.0 58.0 — 0.25	— 20.0 16.0 — 6.0 58.0 — 0.25	— 20.0 16.0 — 6.0 58.0 — 0.25	— 20.0 16.0 — 6.0 58.0 — 0.25
重合条件	100 ~ 110 9.0 —	100 ~ 110 9.0 —	100 ~ 110 9.0 —	100 ~ 115 9.0 —	100 ~ 115 9.0 —	100 ~ 115 9.0 —	100 ~ 115 9.0 —	100 ~ 115 9.0 —	100 ~ 115 9.0 —	100 ~ 115 9.0 —
化合物(B)	DCPD 1.5 200	— — 200	BIC * 0.2 200	CPD 0.3 110	CPD 1.5 110	CPD 1.5 200 ~ 250 ...	— — 110	— — 200 ~ 250 ...	— — 110	— — 200 ~ 250 ...
残存N-フェニルイミド (ppm)	40	420	280	28	18	8	175	110	12	7

* * * * *
 t-ブチルパーオキシソプロピルカーボネート
 9.0時間重合後、スチレン10部とBIC0.1部を追加し、110℃で2時間重合継続。
 200~250℃とは、2軸押出機のシリンドラー設定温度を250℃とした時の重合反応液の温度を示す。

【0038】表1に見るように、ジシクロペンタジエンまたはシクロペンタジエンを添加した実施例では残存マレイミド系単量体の含有量が低減されている。しかもマレイミド系共重合体の透明性及耐熱性はジシクロペンタジエンを添加しない場合と比べて変わりがないか、むしろ改善されており、マレイミド系単量体とジシクロペンタジエンとのディールスアルダー反応物は共重合体の透

明性及耐熱性に悪影響を及ぼす物質ではないことがわかる。

【0039】

【発明の効果】本発明によると、透明性及耐熱性に悪影響を及ぼすことなく、マレイミド系単量体等の特定の単量体を原料とする熱可塑性樹脂における未反応単量体の含有量を著しく低減することができる。

フロントページの続き

(72)発明者 藤岡 和親

大阪府吹田市西御旅町5番8号 株式会社
 日本触媒内

F ターム(参考) 4J011 AA02 PA23 PB40 PC03 PC08
4J100 AJ08P AJ09P AJ10P AK31P
AK32P AK33P AM43P AM45P
AM47P AM48P AM49P CA01
FA02 GB01 JA01 JA03